

F5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-47100

(P 2 0 0 2 - 4 7 1 0 0 A)

(43) 公開日 平成14年 2月12日 (2002. 2. 12)

| | | | |
|----------------------------|------|-------------|------------|
| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード (参考) |
| C30B 29/36 | | C30B 29/36 | A 4G077 |
| H01L 21/208 | | H01L 21/208 | D 5F053 |

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-230953 (P 2000-230953)

(22) 出願日 平成12年 7月31日 (2000. 7. 31)

特許法第30条第1項適用申請有り 2000年 3月28日 (社) 応用物理学会発行の「2000年 (平成12年) 春季第47回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 第1分冊」に発表

(71) 出願人 000229737
日本ピラー工業株式会社
大阪府大阪市淀川区野中南 2丁目11番48号
(72) 発明者 平本 雅信
兵庫県三田市下内神字打場541番地の 1
日本ピラー工業株式会社三田工場内
(72) 発明者 谷野 吉弥
兵庫県三田市下内神字打場541番地の 1
日本ピラー工業株式会社三田工場内
(74) 代理人 100072338
弁理士 鈴江 孝一 (外 1 名)

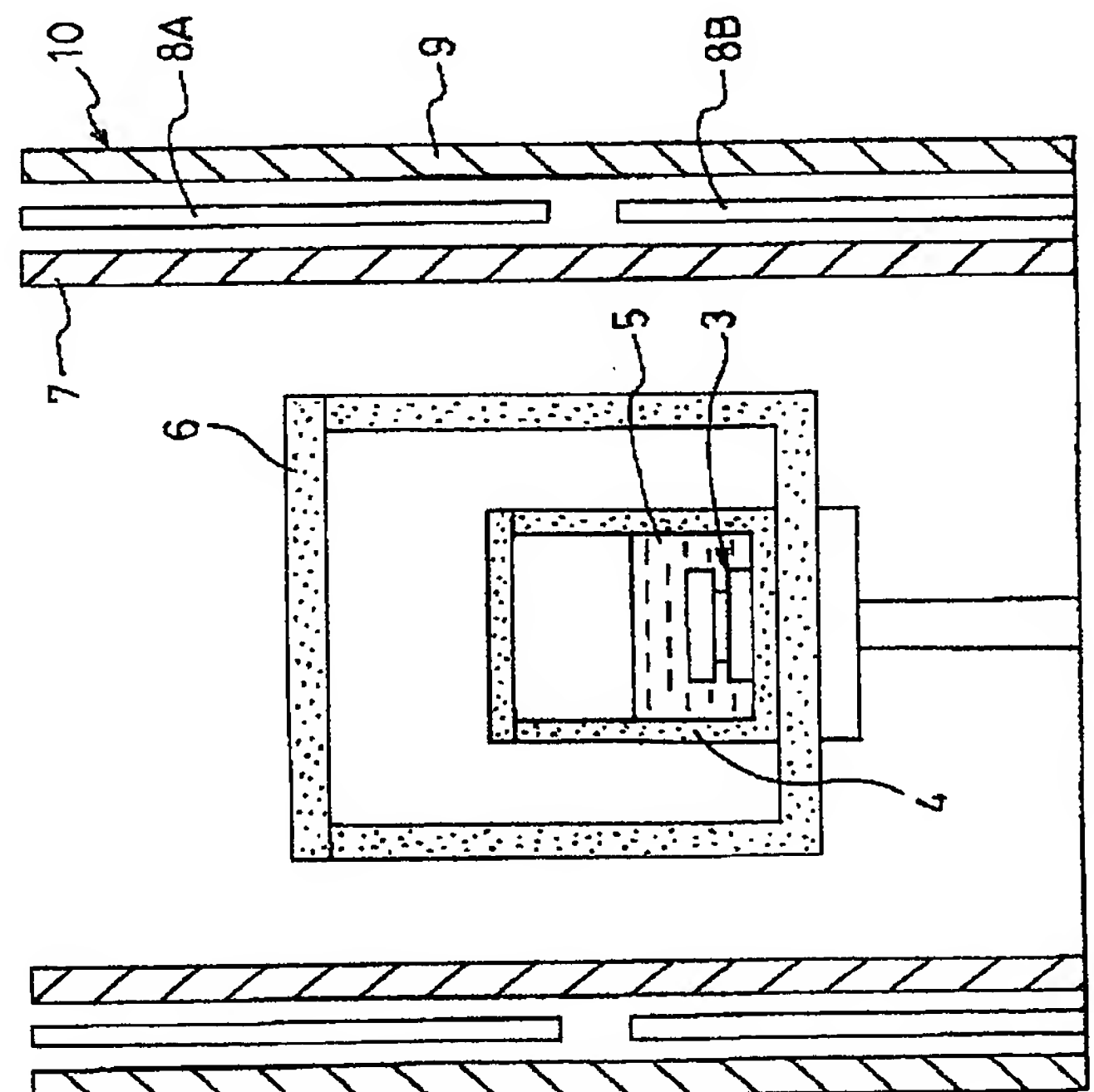
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単結晶 S i C の育成方法

(57) 【要約】

【課題】 マイクロパイプ欠陥や界面欠陥等の発生が少ないとともに、純度も高く非常に高品質、高性能な単結晶 S i C を高速度に成長させることができる単結晶 S i C の育成方法を提供する。

【解決手段】 種結晶となる 6 H - S i C 単結晶基板 1 を二枚の 3 C - S i C 多結晶板 2, 2 に挟み込ませて重ね合わせた三層の複合板 3 をグラファイト製坩堝 4 に収容の S i 融液 5 中に浸漬するように坩堝 4 内に挿入設置し、この状態で抵抗加熱式高温炉 1 0 を用いて 2 0 0 0 ~ 2 4 0 0 ° C の高温で 3 0 分 ~ 1 時間に亘り加熱し保持するといった熱処理を施すことにより、上部の 3 C - S i C 多結晶板 2 から流れ出す C 原子を S i 融液層を通して 6 H - S i C 単結晶基板 1 に供給して、該基板 1 上に 6 H - S i C 単結晶をエピタキシャル成長させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 種結晶となるSiC単結晶基板にSiC多結晶板を重ね合わせ、その重ね合わせ複合板をグラファイト製容器に収容のSi融液中に浸漬した状態で高温熱処理することにより、SiC多結晶板から流れ出すC原子をSi融液層を通してSiC単結晶基板に供給して、このSiC単結晶基板上にSiC単結晶をエピタキシャル成長させることを特徴とする単結晶SiCの育成方法。

【請求項2】 上記重ね合わせ複合板が、SiC単結晶基板を二枚のSiC多結晶板で挟み込み保持されたものである請求項1に記載の単結晶SiCの育成方法。

【請求項3】 上記の熱処理温度が、2000～2400℃の範囲に設定されている請求項1または2に記載の単結晶SiCの育成方法。

【請求項4】 上記SiC多結晶板として、熱CVDにより作成されたC軸配向の多結晶板を使用する請求項1ないし3のいずれかに記載の単結晶SiCの育成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、単結晶SiCの育成方法に関するもので、詳しくは、発光ダイオードやパワーデバイス、高周波デバイスなどの半導体デバイスとして幅広い分野で用いられる単結晶SiCの育成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 SiC（炭化珪素）は、耐熱性および機械的強度に優れているだけでなく、放射線にも強く、さらに不純物の添加によって電子や正孔の価電子制御が容易である上、広い禁制帯幅を持つ（因みに、6H型のSiC単結晶で約3.0eV、4H型のSiC単結晶で3.3eV）ために、Si（シリコン）やGaAs（ガリウムヒ素）などの既存の半導体材料では実現することができない高温、高周波、耐電圧、耐環境性を実現することが可能で、次世代のパワーデバイス、高周波デバイス用半導体材料として注目され、かつ期待されている。

【0003】 この種の単結晶SiCの育成方法として、従来、黒鉛坩堝内の低温側に種結晶を固定配置し、高温側に原料となるSiC粉末を挿入配置して黒鉛坩堝内を不活性雰囲気中で2000～2400℃の高温に加熱することによって、SiC粉末を昇華させて低温側の種結晶の表面上で再結晶させて単結晶の育成を行なう昇華再結晶法（改良レーリー法）や、C原子を含む坩堝内にシリコン（Si）融液を収納し、このSi融液を坩堝の加熱により結晶成長温度まで加熱するとともに、このSi融液の低温域にホルダ等で支持させたSiC単結晶基板を一定時間浸漬させることにより、Si融液中に坩堝の構成元素であるCを溶解させて両者の反応により生成されるSiC単結晶をSiC単結晶基板の表面上にエピタキシャル成長させる液相エピタキシャル成長法（通称、

LPE法）が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記した従来の育成方法のうち、昇華再結晶法の場合は、成長速度が数100μm/hr.と非常に早い反面、昇華の際、SiC粉末がいったんSi、SiC₂、Si₂Cに分解されて気化し、さらに坩堝の構成元素である黒鉛の一部も昇華するために、温度変化によって種結晶の表面に到達するガスの種類が異なり、これらの分圧を化学量論的に正確に制御することが技術的に非常に困難であるために不純物が混入しやすく、その混入した不純物や熱に起因する歪みの影響で結晶欠陥やマイクロパイプ欠陥等を発生しやすく、性能的、品質的に安定した単結晶SiCが得られないという問題がある。

【0005】 一方、LPE法の場合は、昇華再結晶法で見られるようなマイクロパイプ欠陥や結晶欠陥などの発生が少なく、昇華再結晶法で製造されるものに比べて品質的に優れた単結晶SiCが得られる反面、成長過程が、図5の黒三角プロットを結ぶ線で示すように、Si融液中へのCの溶解度によって律速されるために、成長速度が10μm/hr.以下と非常に遅くて単結晶SiCの生産性が低く、製品（単結晶SiC）コストが非常に高価なものになる。また、Si融液中へのCの溶解度を上昇させて成長速度を速めるために、Sc等の遷移金属をSi融液中に混ぜる方法も採られているが、この場合は、遷移金属が成長結晶中に不純物として取り込まれるために、純度が低下して品質的、性能的に十分満足のものにならない。また、成長過程は、図5の黒丸プロットを結ぶ線で示すように、Cの溶解度でなく、カーボンの濃度差に起因する拡散現象が律速することになり、Scを混ぜない場合よりも成長速度が速くなる程度に過ぎず、昇華再結晶法に比べて単結晶SiCの生産性は非常に低いという問題があった。

【0006】 本発明は上記実情に鑑みてなされたもので、マイクロパイプ欠陥や界面欠陥等の発生が少ないとともに、純度も高く非常に高品質、高性能な単結晶SiCを既存の高温熱処理炉内で高速度に成長させることができる単結晶SiCの育成方法を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明に係る単結晶SiCの育成方法は、種結晶となるSiC単結晶基板にSiC多結晶板を重ね合わせ、その重ね合わせ複合板をグラファイト製容器に収容のSi融液中に浸漬した状態で高温熱処理することにより、SiC多結晶板から流れ出すC原子をSi融液層を通してSiC単結晶基板に供給して、このSiC単結晶基板上にSiC単結晶をエピタキシャル成長させることを特徴とするものである。

【0008】 上記のような本発明方法によれば、熱処理

に伴い SiC 単結晶基板と SiC 多結晶板との間に Si が表面張力により侵入して界面に Si 融液層を形成することになり、SiC 多結晶板から流れ出した C 原子は Si 融液層を通して SiC 単結晶基板に供給されて、その単結晶基板上に単結晶 SiC としてエピタキシャル成長する。単なる高温での熱処理による固相エピタキシャル成長である場合は、Si の蒸発により SiC 単結晶基板と SiC 多結晶板との界面付近の Si が不足して成長初期段階で界面歪等の多くの欠陥を誘発し、また、成長が進むにつれて多結晶板と成長層との界面に固相成長の阻

害要因となる空隙が発生することになる点に着目して、本発明では、Si 融液下でのエピタキシャル成長を高温熱処理により行なうことによって、Si が過剰の状態を作り、Si の不足に起因して発生する成長初期段階での歪等の欠陥を低減するとともに、成長層の上端部での空隙の発生もなくすることが可能である。

【0009】また、本発明方法による成長過程は、多結晶板の表面エネルギーに比例し、結晶粒径の大きいところで成長速度が遅くなるものであって、C 原子の拡散現象が成長を律速するものでなく、多結晶板からの C 原子の分解流出量による律速であるから、図 5 の白丸プロットを結ぶ線からも明らかなように、従来の LPE 法に比べて成長速度を著しく速くすることが可能である。

【0010】本発明に係る単結晶 SiC の育成方法において、高温熱処理される重ね合わせ複合板として、SiC 単結晶基板を二枚の SiC 多結晶板で挟み込み保持されたものを用いることにより、上側の SiC 多結晶板を単結晶成長のための C 原子の供給源とする一方、下側の SiC 多結晶板を SiC 単結晶基板のグラファイト製容器からの侵食防止に用いて単結晶 SiC の品質を一層向上することができる。

【0011】また、本発明に係る単結晶 SiC の育成方法における熱処理温度としては、2000～2400℃の範囲に設定されていることが好ましく、2300℃の時、約 400 μm/hr. の成長速度が得られる。

【0012】また、本発明の育成方法に使用する SiC 多結晶板としては、C 軸 (111) 配向の 3C-SiC 多結晶板であることが好ましいが、β-SiC 多結晶板 (220) であってもよい。

【0013】さらに、本発明に係る単結晶 SiC の育成方法では、SiC 単結晶基板及び SiC 多結晶板の表面を鏡面状に機械研磨して隙間のないように重ね合わせる

ことが好ましいが、研磨しなくても、その界面に Si 融液層を形成して上記したとほぼ同様な結晶成長を行なわせることが可能である。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面にもとづいて説明する。図 1 は本発明に係る単結晶 SiC の育成方法による単結晶 SiC 育成に用いられる材料となる複合板の断面図であり、この複合板 3 は、直径 D

1 が約 15 mm、厚さ t1 が 260 μm で、両面を機械研磨で鏡面状に磨いた種結晶となる 6H-SiC 単結晶 (0001) 基板 1 を、熱 CVD 法により直径 D2 が約 20 mm、厚さ t2 が 650 μm に作製され、その両面または片面を機械研磨で鏡面状に磨いた C 軸配向の 3C-SiC 多結晶 (111) 板 2 の二枚で挟み込んで、鏡面同士を隙間のないように三層に重ね合わせてなる。

【0015】上記複合板 3 を、図 2 に示すように、小型のグラファイト製坩堝 4 に収納した Si 融液 5 中に浸漬するように坩堝 4 内に挿入設置するとともに、この坩堝 4 を更に大型のグラファイト製坩堝 6 内に挿入し、かつ、この大型の坩堝 6 を均熱リング 7 で囲まれ、上部ヒーター 8A、下部ヒーター 8B 及びリング状断熱材 9 を有する抵抗加熱式高温炉 10 中にセットする。

【0016】この状態で、上部ヒーター 8A および下部ヒーター 8B に高周波電流を通して上下に約 50～100℃の温度差をつけて 2100～2350℃の高温で 30 分～1 時間に亘り加熱し保持するといった高温熱処理を行なうことにより、上部の 3C-SiC 多結晶板 2 が 6H-SiC 単結晶基板 1 との界面から上方に向かって数 100 μm の厚さで 6H-SiC に単結晶化される。ここで、下部の 3C-多結晶板 2 は 6H-SiC 単結晶基板 1 のグラファイト製坩堝 4 からの侵食を防止するもので、成長単結晶 SiC の品質向上に寄与するものである。

【0017】ところで、Si 融液 5 中での単結晶 SiC の成長メカニズムについて簡単に説明すると、熱処理に伴い 6H-SiC 単結晶基板 1 と上部の 3C-SiC 多結晶板 2 との間に Si 融液 5 が表面張力により侵入して両板 1, 2 の界面に Si 融液層を形成することになり、3C-SiC 多結晶板 2 から流れ出した C 原子は Si 融液層を通して 6H-SiC 単結晶基板 1 に供給され、該基板 1 上に 6H-SiC 単結晶としてエピタキシャル成長する。このように Si 融液を用いたエピタキシャル成長を高温熱処理により行なう本成長法は、固相成長のメカニズムによるものと推察されるものであり、熱処理の進行に伴って Si が過剰の状態を作り、通常の SiC 雰囲気中で固相エピタキシャル成長させる場合 (以下、従来法と称する) にみられる Si の不足に起因する成長初期段階での歪等の欠陥の発生を低減することが可能である。

【0018】因みに、6H-SiC 単結晶基板 1 と上部の 3C-SiC 多結晶板 2 側の単結晶成長層との界面を鋭色検板付き偏向顕微鏡で観察したところ、従来法の場合は、図 3 (a) に示すように、6H-SiC 単結晶基板 1 と単結晶成長層 1' との間に界面歪みと想定される境界線 L が確認されたのに対して、Si 融液 5 中でエピタキシャル成長させる場合 (以下、本発明法と称する) は、図 3 (b) に示すように、界面歪みと想定される境界線が観察されなかった。さらに、本発明法では、単結

晶成長層 1' と 6H-SiC 単結晶基板 1 との濃淡差が従来法よりも大きく、界面歪みが少なく、かつ、純度の高い単結晶が育成されたことを確認できた。

【0019】また、6H-SiC 単結晶の成長が進むにつれて従来法では、その単結晶成長層 1' と上部の 3C-SiC 多結晶板 2 の多結晶のまま残った層 2' との界面付近に成長を阻害する空隙が発生するが、本発明法では、図 4 の反射顕微鏡写真による断面図に示すように、単結晶成長層 1' と多結晶層 2' との界面に厚さ 20 μ m 程度の Si 層 5' が介在されており、この Si 層 5' と単結晶成長層 1' との界面は mm オーダーで平坦である一方、多結晶層 2' と Si 層 5' との界面は多結晶の粒形を反映して荒れた形状を呈している。このことから、3C-SiC 多結晶板 2 側の多結晶層 2' から Si 層 5' 中に流れ出してエピタキシャル成長する C 原子の流出量が結晶粒の表面エネルギーに比例した量、すなわち、結晶粒形の大きいところで成長速度が遅くなることには相違ないが、本発明法は、C 原子の拡散現象が成長を律速するものでなく、多結晶層 2' からの C 原子の分解流出量が律速しているだけであるから、従来の LPE 法に比べれば成長速度は著しく速く、実験値で約 400 μ m/hr. の高速成長が可能であることが確認された。

【0020】なお、上記実施の形態では、上記 SiC 単結晶基板 1 として 6H 型のものを用いたが、4H 型のものを使用してもよい。

【0021】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、Si 融液を用いたエピタキシャル成長を高温熱処理により行うことによって、マイクロパイプを引き継がず閉塞することができるのはもとより、Si 過剰の状態を作つて、Si の不足に起因して成長初期段階で発生する界面歪等の欠陥を低減することができるとともに、成長層の上端部に発生する空隙も抑制することができ、これらの相乗により、高純度で結晶性に優れた高品質高性能のバルク状の単結晶 SiC を既存の高温熱処理炉内で育成するこ

とができる。しかも、従来の LPE 法でみられるような C 原子の拡散現象による成長の律速でなく、多結晶板からの C 原子の分解流出量による成長の律速であるために、従来の LPE 法に比べて成長速度を著しく速くすることができ、高品質単結晶 SiC の育成効率を非常に高くすることができ、したがって、Si (シリコン) や GaAs (ガリウムヒ素) などの既存の半導体材料に比べて高温、高周波、耐電圧、耐環境性に優れたパワーデバイス、高周波デバイス用半導体材料として期待されている単結晶 SiC の実用化を促進することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る単結晶 SiC の育成方法による単結晶 SiC 育成に用いられる材料となる複合板の断面図である。

【図 2】同育成方法に使用する装置の概略構成図である。

【図 3】(a) 本発明法により育成された単結晶 SiC における SiC 単結晶基板と SiC 多結晶板側の単結晶成長層との界面を鋭色検板付き偏向顕微鏡で観察した時の要部の断面図、(b) は従来法により育成された単結晶 SiC における界面を鋭色検板付き偏向顕微鏡で観察した時の要部の断面図である。

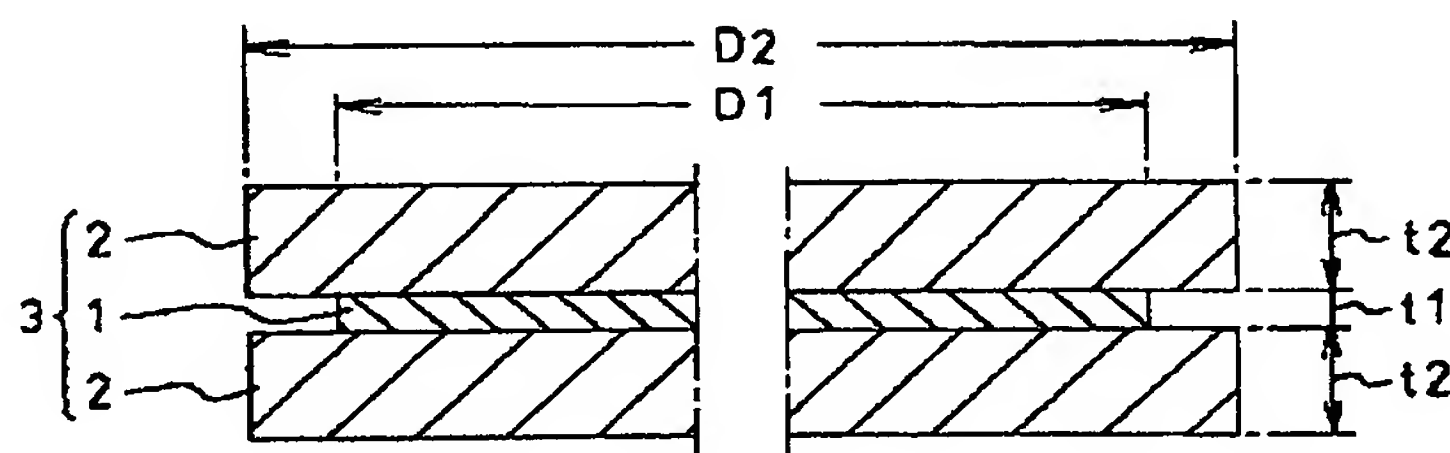
【図 4】単結晶成長層と多結晶層との界面を反射顕微鏡で観察した時の要部の断面図である。

【図 5】本発明法と従来の LPE 法とによる成長速度の比較を示すグラフである。

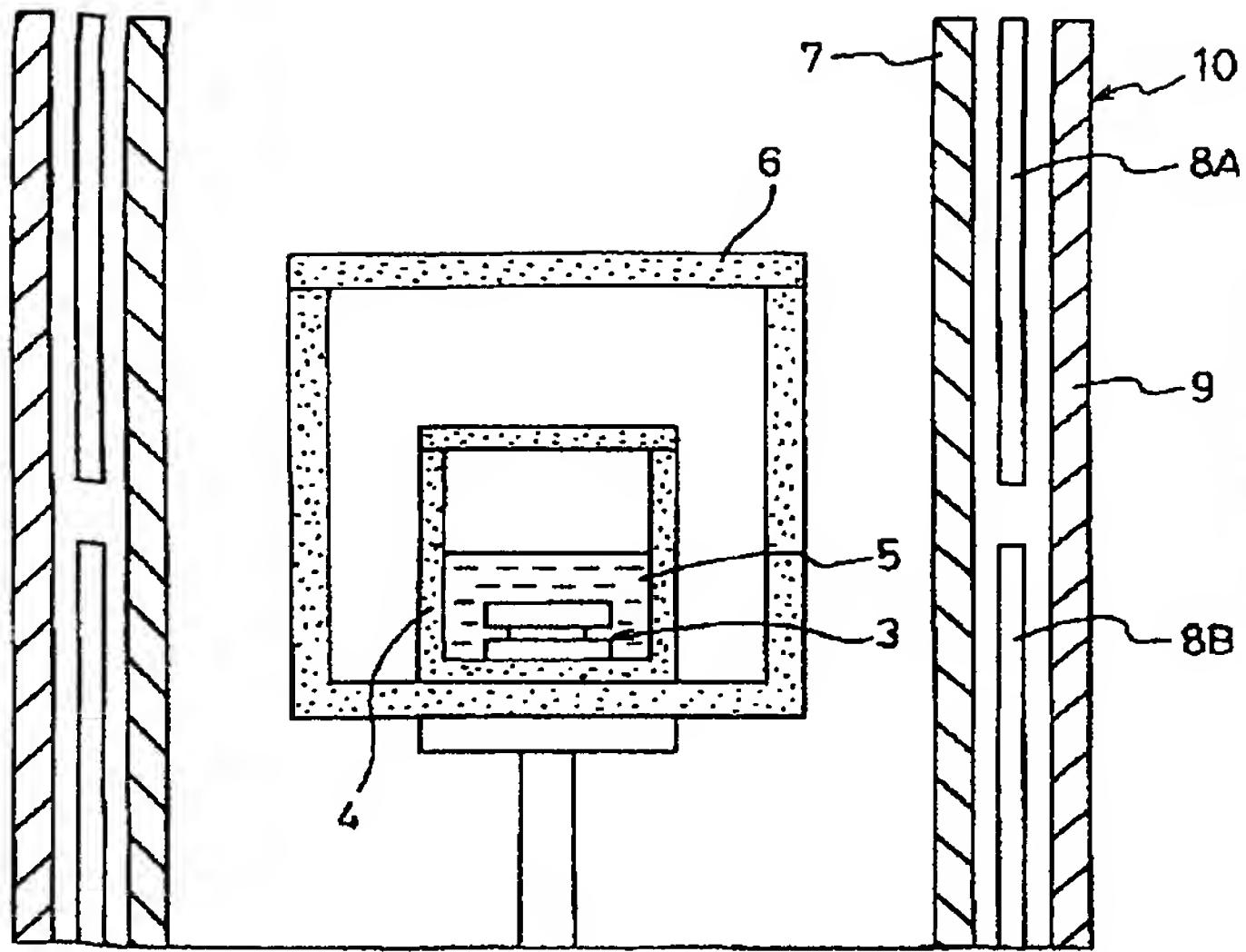
【符号の説明】

- 1 6H-SiC 単結晶基板 (種結晶)
- 1' 単結晶成長層
- 2 3C-SiC 多結晶板
- 2' 多結晶層
- 3 複合板
- 4 グラファイト製坩堝 (グラファイト製容器)
- 5 Si 融液
- 5' Si 層

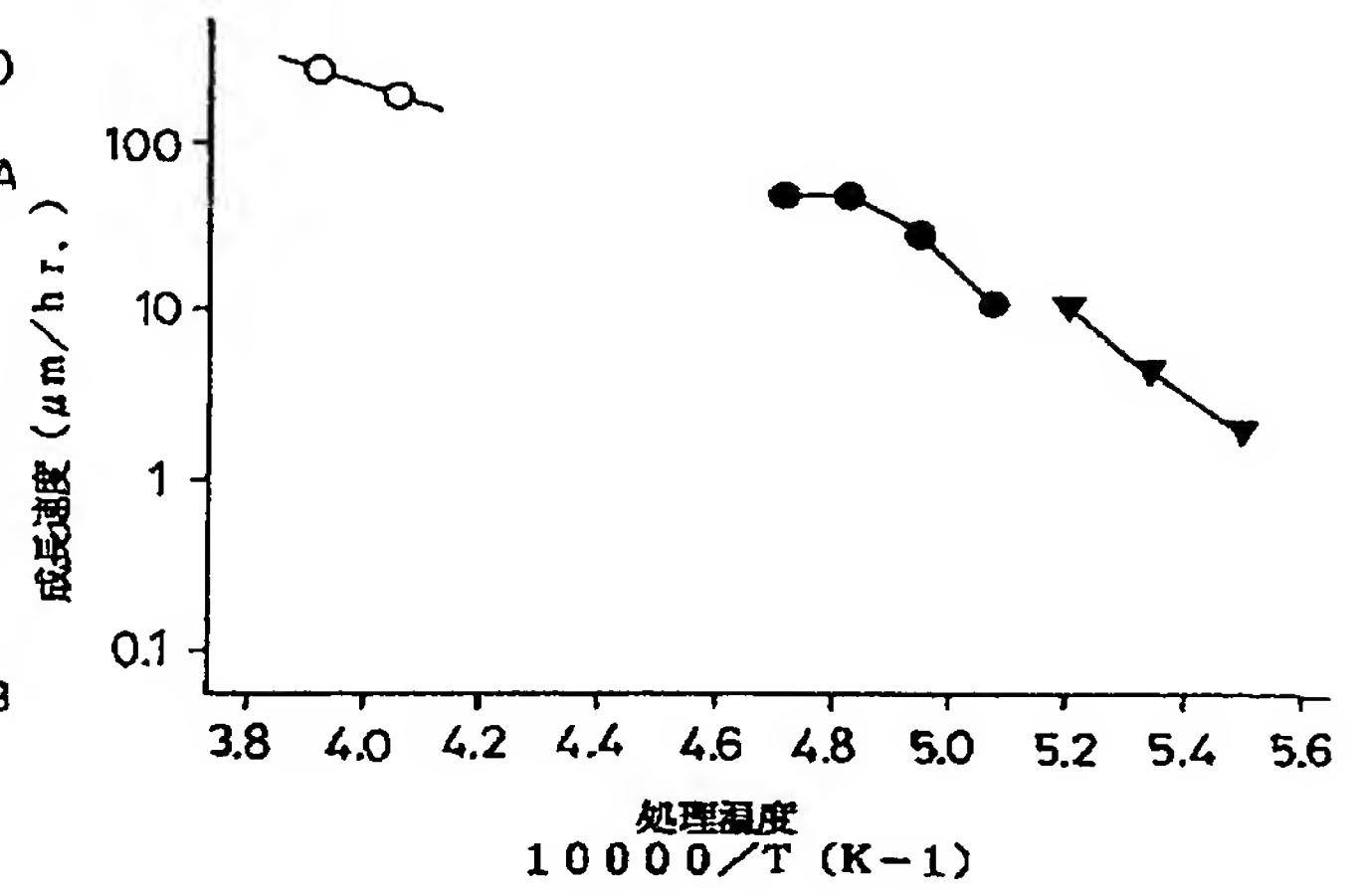
【図 1】



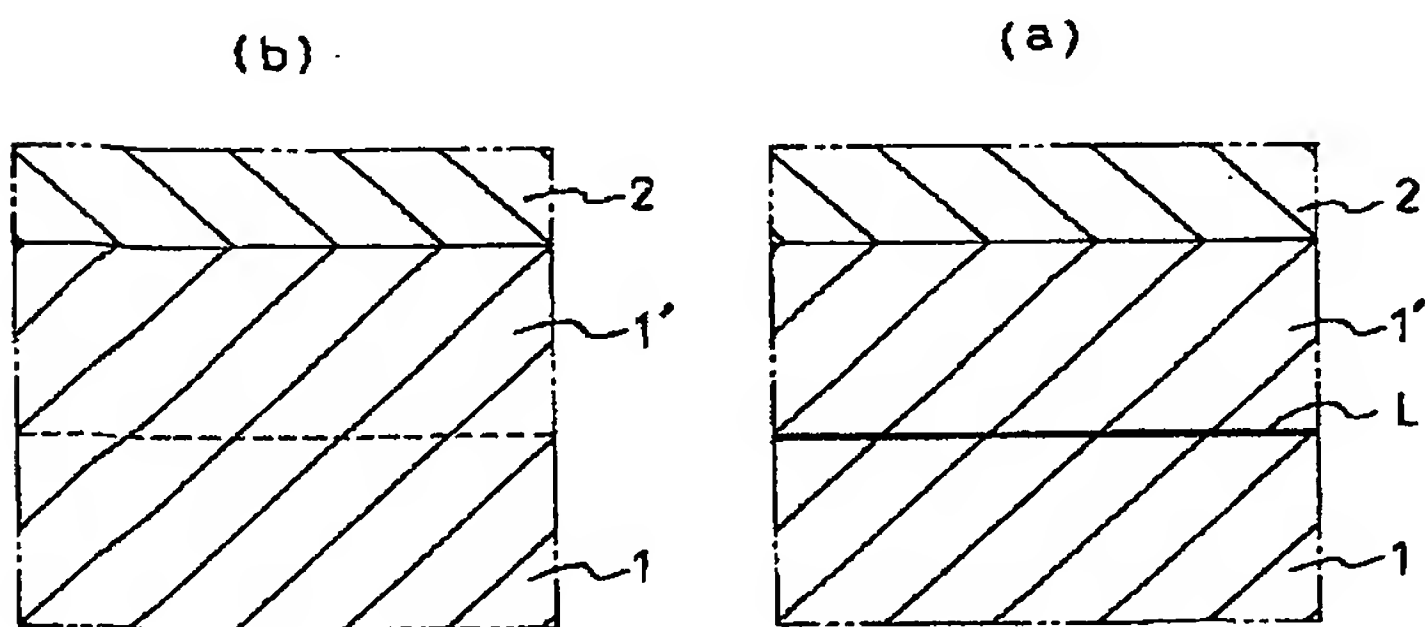
【図 2】



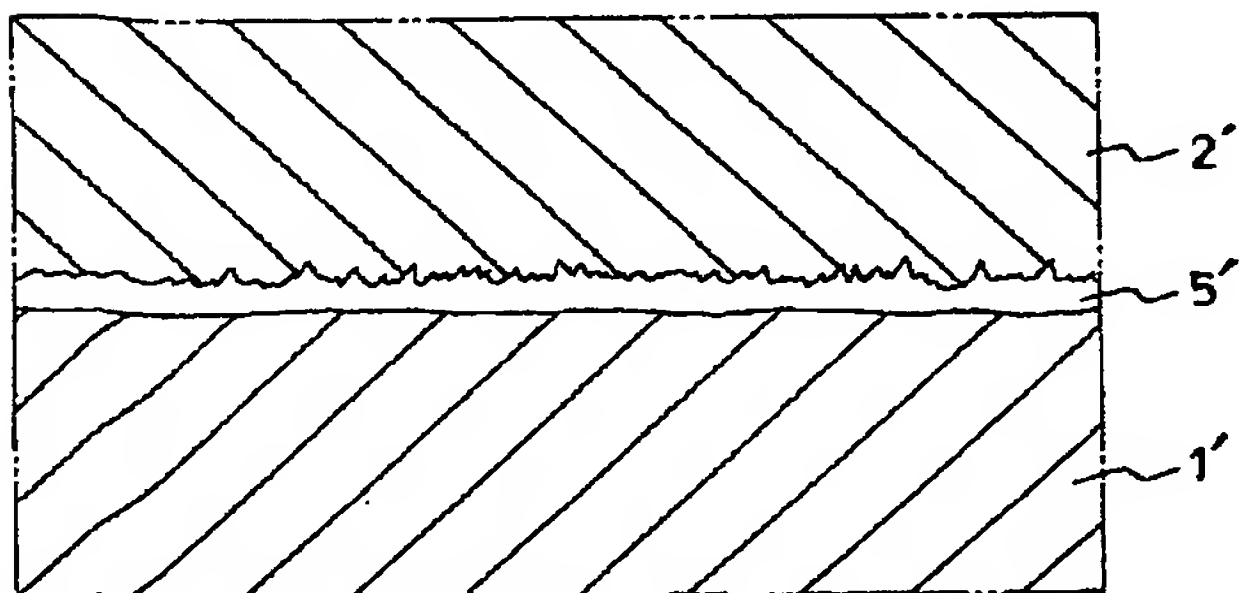
【図 5】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72) 発明者 山田 益三
兵庫県三田市下内神字打場541番地の1
日本ピラー工業株式会社三田工場内
(72) 発明者 浅岡 康
兵庫県西宮市高須町1-1-14-1607上井
沢545-1 シャルム上井沢301
(72) 発明者 伊原 一郎
兵庫県西宮市丸橋8-13

(72) 発明者 佐野 直克
兵庫県三田市武庫ヶ丘6-7-5
(72) 発明者 金子 忠昭
兵庫県三田市学園3-1-A210
Fターム(参考) 4G077 AA03 BE18 CC10 EA01 HA02
HA06
5F053 AA03 AA50 BB04 DD02 FF01
GG01 HH01 HH04 LL02 RR03

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-047100

(43)Date of publication of application : 12.02.2002

(51)Int.Cl.

C30B 29/36
H01L 21/208

(21)Application number : 2000-230953

(22)Date of filing : 31.07.2000

(71)Applicant : NIPPON PILLAR PACKING CO LTD

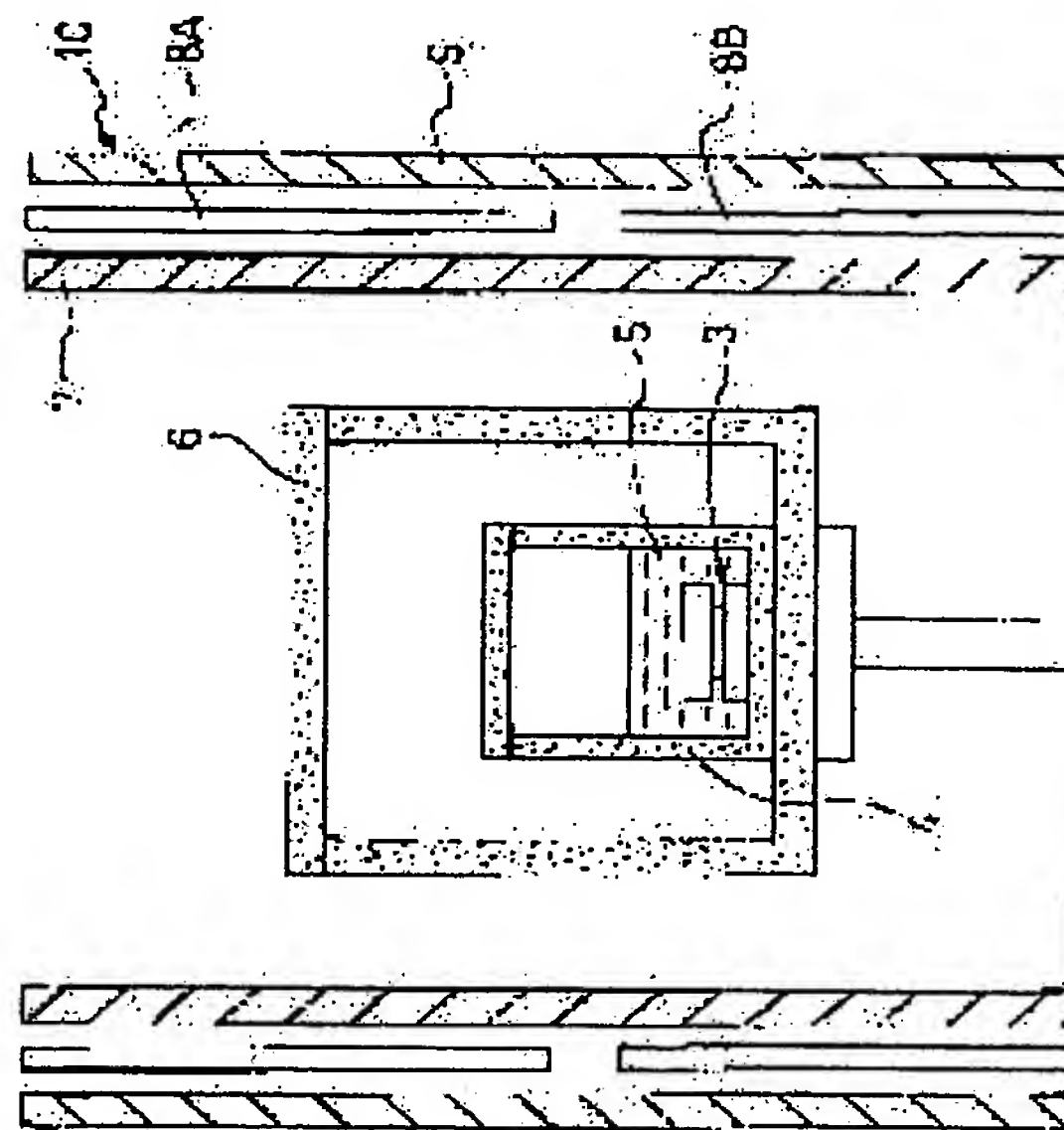
(72)Inventor :
HIRAMOTO MASANOBU
YANO KICHIYA
YAMADA MASUZO
ASAOKA YASUSHI
IHARA ICHIRO
SANO NAOKATSU
KANEKO TADAAKI

(54) METHOD FOR GROWING SINGLE CRYSTAL SiC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for growing, at a high speed, a single crystal SiC scarcely generating micropipe (microvoid) defects, interface defects or the like and having high purity, extremely high quality and high performance.

SOLUTION: This method comprises insertion-setting a triple layer composite plate 3 which is prepared by sandwiching a 6H-SiC single crystal substrate 1 as a seed crystal between a pair of 3C-SiC polycrystal plates 2 and 2, and layering them in a graphite-made crucible 4 so as to immerse in an Si melted liquid 5 therein, performing a heating treatment to heat the composite plate, in such a state, at a high temperature of 2,000-2,400° C for 30 min to 1 hr using a resistive heating high temperature furnace 10, and thereby feeding carbon atoms bleeding out of the upper 3C-SiC polycrystal plate 2 to the 6H-SiC single crystal substrate 1 through the Si melted liquid layer to epitaxially grow a 6H-SiC single crystal on the substrate 1.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.